

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung DE 102 16 662.5 über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 16 662.5

Anmeldetag:

15. April 2002

Anmelder/Inhaber:

Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München/DE

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen von einkristallinen
Strukturen

IPC:

C 30 B 13/08

Die Akte dieser Patentanmeldung ist ohne vorherige Offenlegung ver-
nichtet worden.

München, den 21. Juni 2007
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Beschreibung

Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen

5 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von gerichtet erstarrten und einkristallinen Strukturen, insbesondere aus Superlegierungen nach dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs 1.

10 Metallische Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder Strukturen werden als Bauteile von Maschinen verwendet, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind. Beispielsweise werden Schaufeln von Gasturbinen, insbesondere auch von Rotoren für
15 Flugzeug-Triebwerke, aber auch solche für stationäre Gasturbinen, aus Einkristallen hergestellt.

Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es handelt sich dabei um Giessverfahren, bei denen die flüssige
20 metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt.

Es ist beispielsweise ein spezielles Giessverfahren zum Herstellen derartiger Werkstücke bekannt, bei dem die in einer keramischen Form befindliche flüssige Legierung in einem gerichteten Temperaturfeld, z.B. eines Bridgemanofens, eine
25 Kristallorientierung erhält. Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine stengelkristalline Kornstruktur (d.h. Körner, die über die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem all-
30 gemeinen Sprachgebrauch nach, als gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall. In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globulitischen (polykristallinen) Erstarrung meiden, da dieses ungerichtete Wachstum
35 notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbildet, welche die guten Eigenschaften des gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

Wenn in der vorliegenden Schrift von einkristalliner Struktur und einkristallinen Strukturen die Rede ist, so sind damit sowohl Einkristalle, die keine Korngrenzen aufweisen, als auch Kristallstrukturen, die wohl Korngrenzen, die longitudinal verlaufen, aber keine Korngrenzen, die in transversaler Richtung verlaufen, aufweisen. Bei diesen zweitgenannten kristallinen Strukturen spricht man auch von gerichtet erstarrten Gefügen (directionally solidified structures).

- 10 Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede ist, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch Stengelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen
- 15 Korngrenzen aufweisen.
- Als Legierungen beispielsweise für die erwähnten Einkristall-Turbinenschaufeln, werden u.a. sog. Superlegierungen auf Nickel- (Ni), Kobalt- (Co) oder Eisenbasis (Fe) verwendet. Besonders Superlegierungen auf Nickelbasis haben hervorragende mechanische und chemische Hochtemperatureigenschaften.
- 20

Solche Bauteile werden im Einsatz beschädigt, können aber wiederaufgearbeitet werden, indem man die beschädigten Bereiche entfernt und neues Material wieder aufträgt (bspw. epitaktisch). Dabei soll aber wieder die gleiche Kristallstruktur erreicht werden.

Solche Verfahren sind in der US-PS 6,024,792 und in der EP 0 892 090 A1 gezeigt.

- Bei den Verfahren kommt es zur Überlappung oder Berührung einzelner Schweissraupen (Bahnen auf denen nebeneinander neues Material aufwächst), die wegen der geometrischen Verhältnisse zu nicht epitaktischem Aufwachsen mit ungenügender Kristallausrichtung führen. In der Folge sind die mechanischen Eigenschaften mangelhaft.
- 30

- Es ist daher Aufgabe der Erfindung, den oben genannten Nachteil zu überwinden.
- 35

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst.

Mit dem neuartigen Verfahren ist es möglich, auf der beispielsweise gerichtet erstarrten Struktur eines Substrats
5 eine oder mehrere Schichten, bzw. einen Körper oder ein Werkstück mit der gleichen gerichtet erstarrten Struktur wie das Substrat in einer Bahn aufzubauen. Es handelt sich um ein epitaktisches Verfahren (epitaktisch nennt man das gleichorientierte Kristallwachstum auf einer kristallinen Unterlage),
10 bei welchem die gerichtete kristalline Struktur des Substrates, von der Schicht oder den Schichten, die aufgebaut werden, übernommen wird. Dabei muss durch eine entsprechende Prozesskontrolle ein globulitisches Gefüge vermieden werden.

15 Die Erfindung schafft ein neuartiges Verfahren, mit dem es möglich ist, auf einem Substrat mit einkristalliner Struktur, bzw. einkristallinen Strukturen eine oder mehrere Schichten, bzw. einen Körper oder ein Werkstück mit einkristalliner Struktur aufzubauen. Es handelt sich dabei um ein epitaktisches Verfahren, bei welchem die kristalline Struktur des
20 Substrates von der Schicht oder den Schichten, die aufgebaut werden, übernommen wird.

Bisher gab es keine Möglichkeit, ein einkristallines Werkstück so zu reparieren bzw. zu rekonditionieren, dass das einkristalline Gefüge des Grundwerkstoffes auch in der rekonditionierten Stelle vorliegt, ohne dass dabei viele unerwünschte Kristallausrichtungen auftreten.

25 Mit dem neuen Verfahren ist es nun möglich, beschädigte und abgenutzte einkristalline Werkstücke einkristallin zu rekonditionieren, d.h. die optimale Kristallstruktur zu ergänzen und neu aufzubauen. Dabei wird auf dem Substrat, bei z.B. einer einkristallinen Rotorschaukel Schicht um Schicht auf einer Bahn einkristallin auf- und weitergebaut bis die ursprüngliche Grösse und Form des Werkstücks wieder erreicht
35 ist.

Das Verfahren für den Aufbau von Einkristallen aus dem gleichen Werkstoff, angenähert gleichen oder verschiedenen Werkstoffen wie das Substrat, ermöglicht beispielsweise den Neuaufbau bzw. die Ergänzung von Werkstücken, die einkristalline Strukturen aufweisen und die beschädigt sind oder abgenutzt sind. Beispielsweise gibt es heute Rotorscheufeln von Gasturbinen, die aus Einkristallen von sog. metallischen Superlegierungen bestehen und die mit dem Verfahren repariert werden können, wenn sie beschädigt sind.

Einkristalline Werkstücke können zwar aus der Schmelze durch sog. gerichtetes Erstarren (directionally solidified) hergestellt werden. Aber auch solche mit gerichtetem Erstarren hergestellte Teile nützen sich ab.

Mit dem neuen Verfahren ist es nun auch möglich, beschädigte und abgenutzte einkristalline Werkstücke einkristallin zu rekonditionieren, d.h. die Kristallstruktur zu ergänzen und neu aufzubauen. Dabei wird auf dem Substrat, bei z.B. einer einkristallinen Rotorscheufel Schicht um Schicht einkristallin auf- und weitergebaut bis die ursprüngliche Grösse und Form des Werkstücks wieder erreicht ist.

Als Energie- bzw. Wärmequelle für das Durchführen des Verfahrens sind Laserstrahlen oder Elektronenstrahlen geeignet, also Energiequellen, mit denen es möglich ist, auf einer grossen Fläche, bzw. in einem grossen Volumen hohe Energiemengen konzentriert einzubringen.

Der Strahl hoher Energie und Energiedichte wird auf die Oberfläche des Substrats gerichtet, so dass eine Oberflächenschicht des Substrats leicht anschmilzt. Dem Arbeitsbereich des Strahls wird das Material bspw. in Pulverform oder in Form eines Drahts zugeführt. Das zugeführte Material wird ebenfalls geschmolzen. Das Schmelzen dieses zugeführten Materials kann im Flüssigbad der geschmolzenen Oberflächenschicht oder schon auf dem Weg zum Flüssigbad erfolgen. Der Vorgang läuft vorzugsweise unter Schutzgas und/oder im Vakuum ab.

Wenn nun das Erstarren der Schmelze unter Bedingungen abläuft, die ausserhalb des globulitischen Bereichs, also im Bereich, in welchem das verwendete Material gerichtet erstarrt, liegt, erstarrt der Werkstoff in einkristalliner Form, wächst also als epitaktische Struktur auf dem Substrat. Bei Metallen spricht man von globulitischer Erstarrung, wenn die Schmelze nicht gerichtet kristallisiert. Es bilden sich dann beim Übergang von „gerichtet einkristallin“ auf „ungerichtet“ notwendigerweise eine oder mehrere Korngrenzen aus, welche die Vorteile des Einkristalls zunichte machen.

Die einkristalline Struktur wird in Form von dünnen Schichten, Platten oder komplexen Formen von etwa einem Millimeter oder einem Bruchteil eines Millimeters übereinander Schicht für Schicht aufgetragen.

Wenn das Substrat z.B. induktiv auf eine Vorwärmtemperatur im Bereich von 750°C bis 1100°C, gebracht wird und diese Temperatur z.B. während dem Aufbau aufrecht erhalten wird, werden die Spannungen im Substrat und im aufgebauten Einkristall, aber auch zwischen dem Substrat und der epitaktisch darauf aufgebauten kristallinen Struktur verringert, was zum Verhindern von Rekristallisation und Kriechen in der Kristallstruktur beiträgt.

Entspannungsglühen von Substrat und neu aufgebauter Einkristallschicht während etwa einer Stunde bei einer Temperatur im Bereich von etwa 1000°C bis 1250°C, für CMSX-4 bei ca. 1150°C und nachfolgendem langsamen Abkühlen reduziert innere Spannungen, welche zur Zerstörung der einkristallinen Strukturen durch Rekristallisation und Kriechen führen könnten. Das Spannungsarmglühen könnte aber auch gleich nach dem Aufbringen der epitaktischen Schicht mit einer HF-Einrichtung erfolgen.

Ein sogenanntes GV-Diagramm ist für verschiedene Metalle und metallische Legierungen unterschiedlich und kann für jede Le-

gierung berechnet oder experimentell bestimmt werden. Die Kurve L trennt im GV-Diagramm den Bereich der beiden Parameter Erstarrungsgeschwindigkeit und Temperaturgradient, in welchem die Legierung globulitisch erstarrt, von jenem in welchem die Legierung zu einem dendritisch gerichteten Gefüge erstarrt. Eine Beschreibung und Erklärung des GV-Diagramms findet sich z.B. in Material Science Engineering Band 65 1984, in der Publikation J. D. Hunt über "Columnar to Equiangular Transition".

Ein Ausführungsbeispiel ist in den Figuren gezeigt.

Figur 1 zeigt die Intensitätsverteilung in Querschnitten eines Brennfleckes, der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird,

Figur 2 den Brennfleck auf einem Bauteil, bei dem das erfindungsgemäße Verfahren angewendet wird,

Figur 3 den Strahlfleck und den Brennfleck und Figur 4 einen Laser.

Figur 1 zeigt die Intensitätsverteilung des Strahles (Brennfleck 3) in einer Ebene, wobei dieser nicht kreisförmig ist, sondern in X- und Y-Richtung verschieden breit ausgebildet ist.

In X-Richtung weist der Strahl ein nahezu rechteckförmiges Profil der Intensitätsverteilung auf. An den Profilenden des Strahles in X-Richtung ist ein beispielsweise gekrümmter Übergang vorhanden.

In Y-Richtung weist die Intensitätsverteilung des Brennflecks 3 eine im wesentlichen umgekehrt parabelförmige Form auf.

Figur 2 zeigt den Brennfleck 3 auf einem Bauteil 6, das ein Substrat 18 aufweist.

Der Brennfleck 3 wird mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf einer Bahn (Bereich, auf dem Material 13 aufgebracht ist /wird) über das Bauteil 6 geführt.

5 Diese Struktur wird an einer Oberfläche 21 des Bauteils 6 mit auf- und umgeschmolzen.

Diesem flüssigen, geschmolzenen Bad wird Material 13 z.B. als Draht oder Pulver zugeführt (nicht gezeigt). Das zugeführte Material 13, das eine mono- oder polykristalline Struktur haben kann, wird in das aufgeschmolzenen Grundmaterial in der
10 Umschmelzzone eingebracht und vollständig geschmolzen. Dieses zugeführte Material 13, also z.B. das geschmolzene Pulver, erstarrt dann zu einer Schicht in Form eines Einkristalls oder eines einkristallinen Gefüges mit einkristallinen Dendriten, d.h. zu einem dendritischen Einkristall.

15 Es gibt daher Bereiche 8 des Bauteils 6, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens schon bearbeitet wurden. In Bewegungsrichtung des Laserstrahls gibt es noch Bereiche 11, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens noch hergestellt werden müssen. In diesem Bereich 11 ist Material 13 aufgebracht oder wird hinzugefügt, das aufgeschmolzen wird und
20 entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren erstarrt. Das zugeführte Material 13, das eine mono- oder polykristalline Struktur haben kann, wird in den Bereich des Brennflecks 3 gebracht und vollständig aufgeschmolzen.

25 Ebenso wird dabei eine Oberfläche 21 des Bauteils 6 erwärmt, auf dem das Material 13 aufgeschmolzen wird.

Der Brennfleck 3 mit seiner etwa rechteckförmigen Querschnittfläche wird senkrecht zur langen Seite über das Material 13 geführt. Solche Brennflecke lassen sich z. B. von Slab-Lasern erhalten.

Weitere Möglichkeiten der Erzeugung dieser geeigneten Brennfleckgeometrie sind gegeben durch Anordnung von Lichtleitfasern (fiber arrays), geeignete Strahltransformationsoptiken,
35 Diodenstapel und evtl. kompaktierende beispielsweise trichterförmig ausgeprägte Optiken.

In den seitlichen Randbereichen 5 des Strahlquerschnitts wird kein Material 13 eingebracht. Je breiter der zentrale Bereich des rechteckigen Brennflecks 3 ist, desto breiter wird die von dem aufgebrauchten Material gebildete Raupe. Durch geeignete Maßnahmen kann dies variiert werden. Außerdem kann die Leitung so geregelt werden, dass die Leistungsdichte im zentralen Bereich des Brennflecks konstant bleibt. So lassen sich Raupen verschiedener oder variabler Breite generieren.

10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich breite Schweissraupen epitaktisch aufbringen. Durch Wiederholung des Verfahrens lassen sich schichtweise beliebig dicke Strukturen aufbauen, ohne das durch seitliche Überlappung die Materialeigenschaften herabgesetzt werden.

Es ist zu beachten, dass das Wachsen einer monokristallinen Schicht voraussetzt, dass das zugeführte Material vollständig aufgeschmolzen wird. Wenn dies nicht der Fall ist, bilden z.B. nicht vollständig geschmolzene Pulverkörner Kristallisationskerne für Dendriten und Kristalle, welche das einkristalline Wachstum der Struktur stören und zerstören.

Beim Aufbau einer grösseren Struktur, bzw. eines grösseren Körpers mit dem epitaktischen Verfahren, bilden sich an der Oberfläche der zuletzt hergestellten Schicht globulitische Bezirke. Diese "equiaxed grains" sind Keime, welche das gerichtete Wachstum der Kristalle stören oder unterbrechen.

30 Beim Aufbau der nächsten, darüberliegenden Schicht ist es demnach von grosser Wichtigkeit, dass diese Globuliten vollständig aufgeschmolzen werden, so dass Dendriten, welche das monokristalline Gefüge zerstören würden verschwinden bzw. unter der Oberfläche gar nicht entstehen.

35 Andere Superlegierungen, mit denen sich nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung einkristalline Strukturen aufbauen

lassen, sind beispielsweise IN 738LC, IN 939, IN 100, B 1914, CM 99, SRR 99, CM-247 LC, CMSX-2, CMSX-3, CMSX-6, Mar-M002

Das Verfahren bspw. mit einem Elektronenstrahl als Energiequelle wird im Vakuum durchgeführt. Auch mit einem Laser als Energiequelle könnte das Verfahren im Vakuum durchgeführt werden. Im Vakuum ist zwar kein Schutzgas erforderlich, dafür kann das Manipulieren von Energiequelle, Substrat und zuzuführendem Werkstoff Probleme bringen.

Figur 3 zeigt den bestrahlten Bereich 24, der von dem Energiestrahл bedeckt ist (gestrichelt umrandet). Der Bereich 24 wird über die Oberfläche 21 gefahren.

Es gibt dann einen inneren Bereich (grau), der den gesamten erzeugten Brennfleck zeigt, der durch Abfahren des Energiestrahls entstand und einen äusseren Bereich 27, der zwar vom Energiestrahл bestrahlt wurde, wo aber die Energie zu gering war, um einen Brennfleck (Material geschmolzen) zu erzeugen. An den kleineren Stirnseiten des Brennflecks 3 wird eine gleichmässige, konstante Energieverteilung in Y-Richtung erreicht. Dies ist bei kreisförmigen Brennflecken nicht der Fall.

Der rechteckförmige Brennfleck ist also den kleineren Stirnseiten der Kontur des aufzuschmelzenden Bereichs angepasst.

Figur 4 zeigt einen Slab-Laser (CO2) mit 4.5kW Leistung, der mittels einer RF-Quelle 36 betrieben wird.

Der Laserstrahl 30 durchläuft einen Bereich 33, in dem die Stahlform beeinflusst wird.

Die Bezugszeichen 39 zeigen auf die Eingänge/Ausgänge eines Kühlmediums.

In dem Bereich 42 findet eine RF-Entladung statt.

An einem Ende befindet sich ein Rückspiegel 45.

Ausserdem weist der Laser Elektroden 48 auf, um den Strahl zu leiten.

Durch geeignete verstell- oder steuerbare Optiken 33 kann der Strahlquerschnitt (Fig. 1, 3) während der Bearbeitung auf Wunschbreite eingestellt werden. Ebenso kann durch einen Rechner zeitgleich die Laser-Leistung angepasst werden.

- 5 Eine bspw. weitere vorgeschaltete Optik kann die optimale Breite des aufzuschmelzenden Bereichs erfassen und in-situ an die Energiequelle 15 weiterleiten, d.h. es kann erfasst werden, wie breit der Brennfleck 3 sein muss, um das gesamte Material 13 aufzuschmelzen oder die gewünschte zu reparierende Stelle auszufüllen.

- 10 Insbesondere lässt sich dadurch ein Überlapp von nebeneinander angeordneten Bereichen 8 vermeiden. Die Berührung eines bereits kristallin gewachsenen Bereichs mit einem aufgeschmolzenen Bereich führt zur Fehlorientierung. Dies wird mit dem erfindungsgemässen Verfahren vermieden, indem der mit Material 13 aufzufüllende Bereich auf der Oberfläche 21 durch eine einzige Bewegung in Y-Richtung aufgefüllt wird. In Z-Richtung lässt sich das Verfahren mehrmals wiederholen.

- 20 Der Laser mit seiner Laserwellenlänge wird so ausgewählt, dass das Werkstück die Energie des Laserstrahls stark absorbiert und/oder schwächer reflektiert. Dies ist z. B. der Fall bei Nd:YAG-Lasern mit einer Wellenlänge von $1,06 \mu\text{m}$.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen,
Teilen oder Werkstücken aus metallischen Superlegierungen auf
5 Substraten mit einkristalliner Struktur oder einkristallinen
Strukturen durch epitaktisches Aufwachsen,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
durch einen Energieeintrag eine Oberfläche (8, 11) des Sub-
strats (Bauteil 6) aufgeschmolzen wird,
10 dem geschmolzenen Bereich Material (13) zugeführt wird, das
in die einkristalline Struktur gebracht werden soll,
das zugeführte Material (13) vollständig aufgeschmolzen wird,
wobei der aufgeschmolzene Bereich (3) eine im wesentlichen
rechteckige Geometrie aufweist.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
der Energieeintrag durch einen Laser erfolgt.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
der Energieeintrag durch Elektronenstrahlen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
ein Brennfleck (3) des Lasers oder der Elektronenstrahlen
eine im wesentliche rechteckige Geometrie aufweist, um einen
aufgeschmolzenen Bereich (3) mit im wesentlichen rechteckiger
Geometrie zu erzeugen.

30

5. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
die Grösse des Brennflecks (3) während des Verfahrens verän-
derbar ist.

35

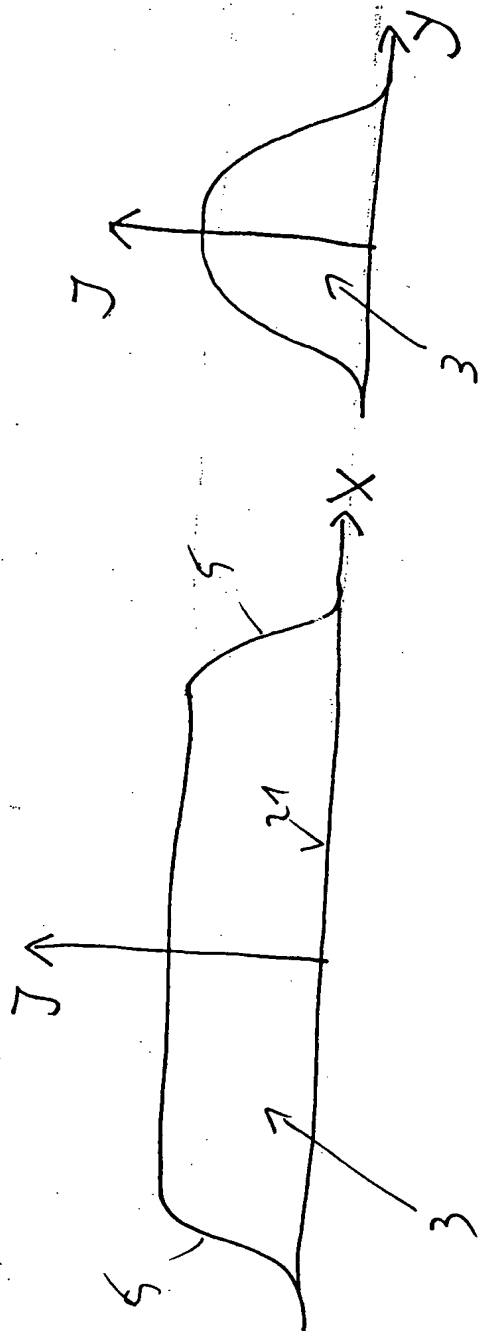
Zusammenfassung

5 Beim epitaktischen Wachsen nach dem Stand der Technik müssen oft in einer Ebene mehrere Bahnen erzeugt werden, um einen zu reparierenden Bereich wiederherzustellen. Dies führt zu einem Überlapp und Fehlorientierung von kristallinen Strukturen.

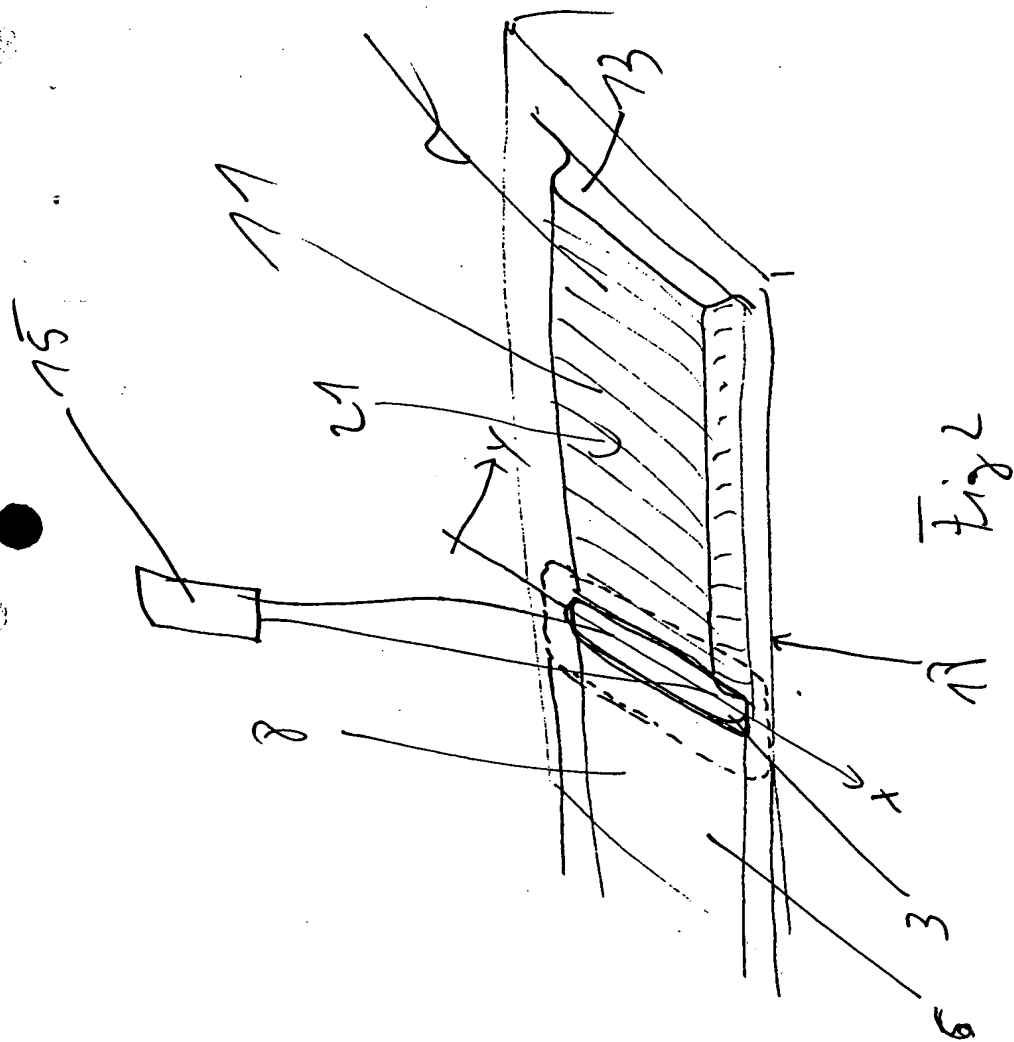
10 Bei dem erfindungsgemässen Verfahren ist die Bahn so breit, dass es zu keinem Überlapp kommt, da die Breite der Kontur des zu reparierenden Bereichs angepasst.

Fig. 2

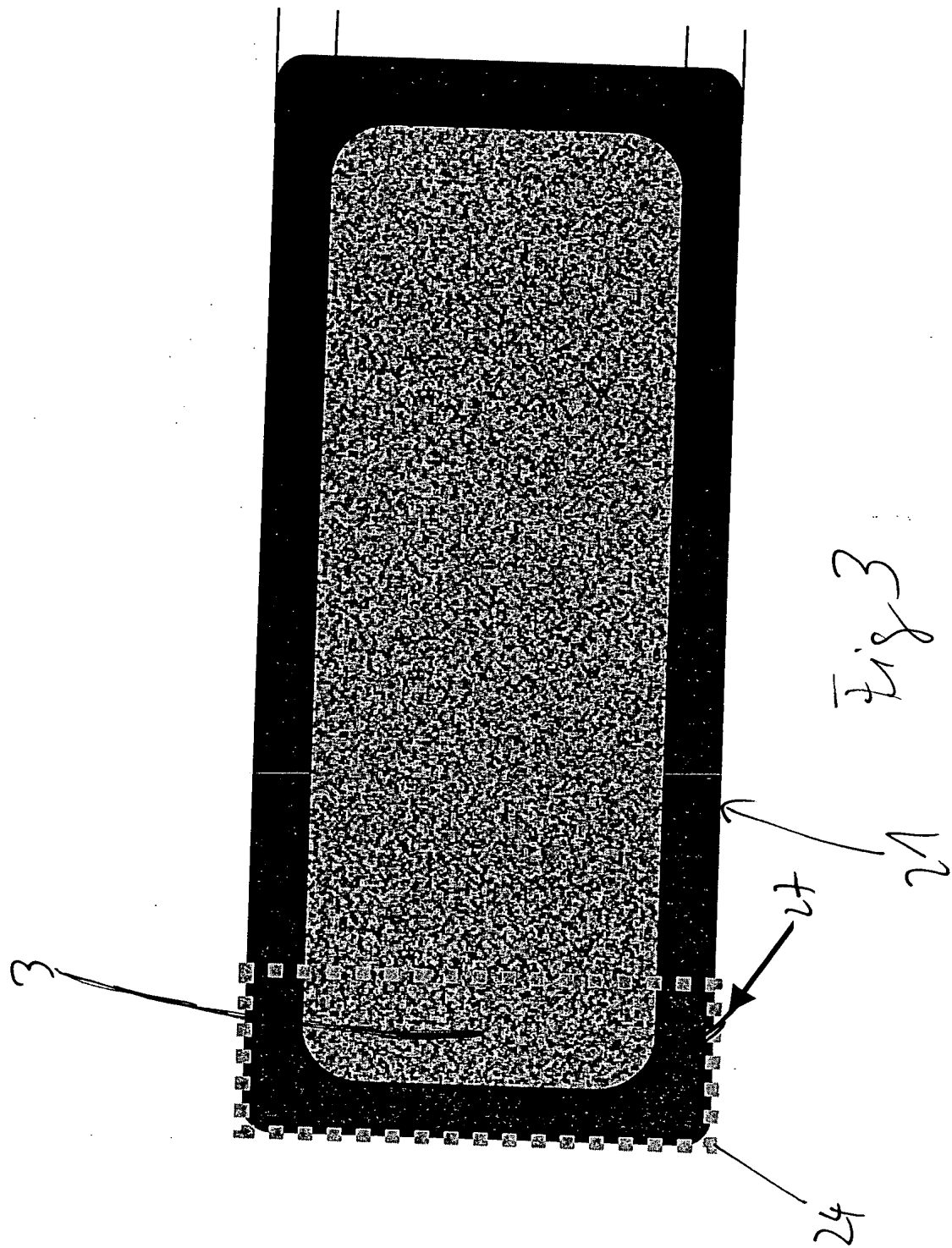
2002 06 120



2002 06 120



2002 06 120



200206120

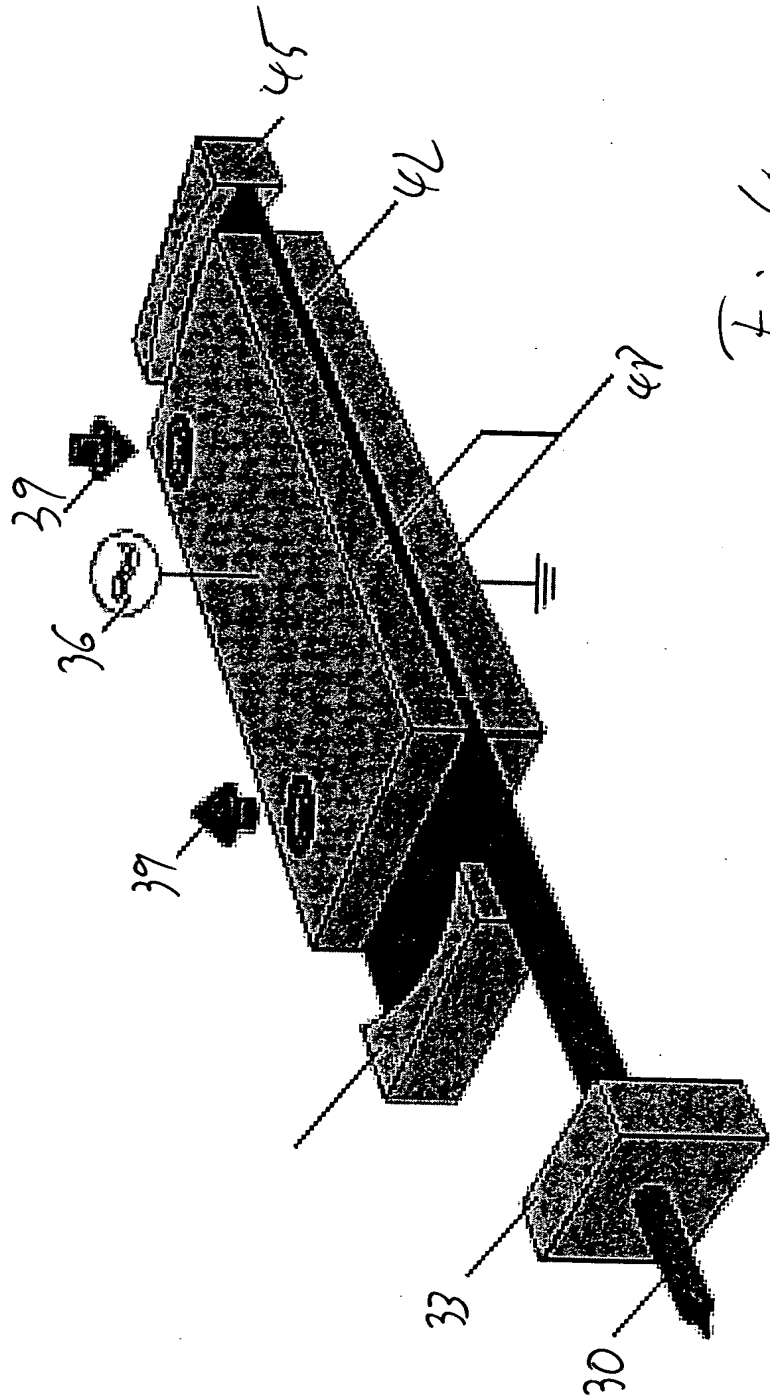


Fig 4